

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-062039

(43)Date of publication of application : 29.03.1986

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

G03G 5/04

(21)Application number : 59-183720

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

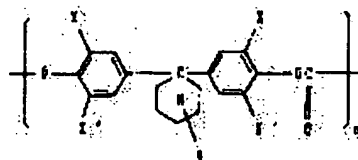
(22)Date of filing : 04.09.1984

(72)Inventor : TAKEGAWA ICHIRO
YAMAMOTO KOICHI
KITO SHIRO
YAMAZAKI HIDEKO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obviate the generation of crystallization and solvent crack in a charge transfer layer in the stage of manufacturing said layer and to maintain excellent mechanical strength and electrophotographic characteristic for a long period of time by using a specific arom. polycarbonate resin as a binder polymer of the charge transfer layer.



CONSTITUTION: The arom. polycarbonate resin expressed by the formula is used as the binder polymer of the charge transfer layer. In the formula, X, X' denote a hydrogen atom, halogen atom or methyl group and R denotes a hydrogen atom, halogen atom, hydroxyl group, carboxyl group, acetyl group or alkyl group of 1W4C. The crystallization resistance of the charge transfer with a solvent is thus improved and the generation of the solvent crack by the solvent in the stage of coating the upper layer is obviated. As compared with the photosensitive body in which ordinary polycarbonate of bisphenol is used for the charge transfer layer, the excellent electrical characteristic exactly equal to the electrical characteristic of such photosensitive body is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-62039

⑤ Int. Cl.⁴G 03 G 5/05
5/04

識別記号

1 0 1
1 1 2

庁内整理番号

7381-2H
7381-2H

④ 公開 昭和61年(1986)3月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑥ 発明の名称 電子写真用感光体

⑦ 特 願 昭59-183720

⑧ 出 願 昭59(1984)9月4日

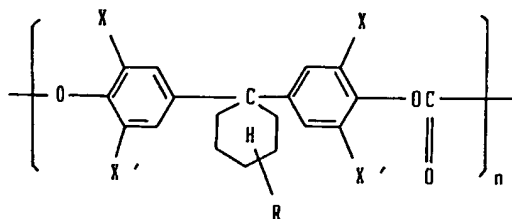
⑨ 発 明 者 竹 川 一 郎 海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社海老名工場内
 ⑩ 発 明 者 山 本 孝 一 海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社海老名工場内
 ⑪ 発 明 者 鬼 頭 司 朗 海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社海老名工場内
 ⑫ 発 明 者 山 崎 秀 子 海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社海老名工場内
 ⑬ 出 願 人 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂3丁目3番5号
 ⑭ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名

明 細 書

1. 発明の名称 電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真用感光体において、電荷輸送層のバインダーポリマーとして、下記の構造式で表される芳香族ポリカーボネート樹脂を用いたことを特徴とする電子写真用感光体。



式中、X、X'は水素原子、ハロゲン原子、またはメチル基を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アセチル基または炭素数1～4のアルキル基を示す。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真用感光体に関し、さらに詳しくは、電荷輸送層のバインダーポリマーとして芳香族ポリカーボネート樹脂を用いたことを特徴とする、電荷輸送層と電荷発生層とを有する電子写真用感光体に関する。

〔従来技術〕

最近の電子写真用感光体として、少なくとも露光により電荷を発生する電荷発生層と、電荷を輸送する電荷輸送層の二層を有する積層型電子写真用感光体が主流となってきている。

一般に有機感光体は、蒸着等の方法により導電層を形成したPET(ポリエチレンテレフタレート)等のフィルム上に、塗布工程によりさらに層形成することにより、フレキシブルな感光体を作製することができる。この様な感光体は、ベルト状に加工して電子写真複写機の中で繰り返し使用できるため、複写機のハードウェアの形状の自由度を広げることができるという利点を有している。

この積層型の有機感光体において、電荷輸送層のバインダーポリマーとして、ビスフェノール(A)のポリカーボネート樹脂が良く利用されている。ビスフェノール(A)のポリカーボネート樹脂は、電荷輸送材料との相溶性が良いため、感光体として作製した場合に電気特性が良好であり、また比較的機械的強度が強いという特徴を有している。

しかしながら、バインダーポリマーとしてビスフェノール(A)のポリカーボネート樹脂を用いて電荷輸送層を形成した場合にはいくつかの問題点があることが明らかになった。

第1に、感光体作製時、電荷輸送層の上層を塗布する際、用いる溶媒によっては電荷輸送層が容易に結晶化を生じることである。結晶化を生じた部分では光減衰がなく、電荷は残留電位となっており、画質上ディフェクトとなって出現する。

第2に上層塗布時に用いる溶媒によってビスフェノール(A)のポリカーボネート樹脂のソルベントクラックという現象が生じる。すなわち一度

塗布形成された電荷輸送層を再び他の溶媒にさらすことによって、電荷輸送層の機械的強度が著しく低下する現象が生じる。このような感光体ベルトを用いて、複写機中で長時間、ベルトを回転させると、電荷輸送層に亀裂が生じそれがコピー上にひび割れ模様となって現われる。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、上記ビスフェノール(A)のポリカーボネート樹脂を用いた場合に認められるような欠点のない電子写真用感光体を提供することである。

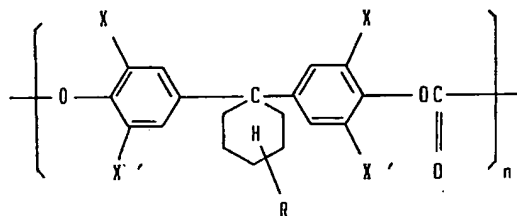
〔発明の構成〕

本発明者らは、電荷輸送層のバインダーポリマーとして下記の構造式〔I〕で示される芳香族ポリカーボネート樹脂を用いることによりこれらの問題点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真用感光体において、電荷輸送層のバインダーポリマーとして、下記の構造式で

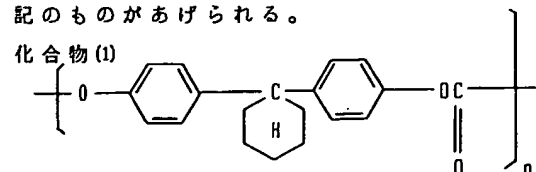
3

表される芳香族ポリカーボネート樹脂を用いたことを特徴とする電子写真用感光体である。



式中、X、X'は水素原子、ハロゲン原子、またはメチル基を示し、Rは水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アセチル基または炭素数1～4のアルキル基を示す。

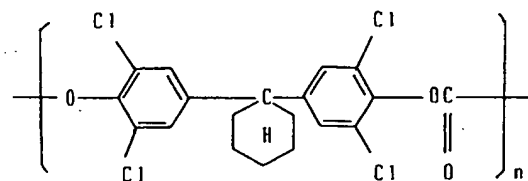
〔I〕で示される化合物の具体例としては、下記のものあげられる。



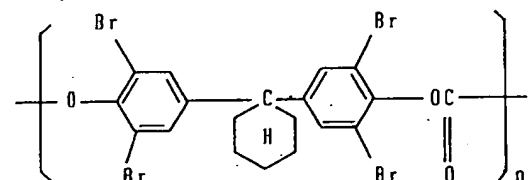
5

4

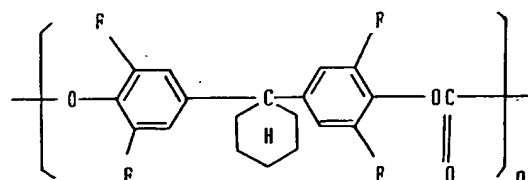
化合物(2)



化合物(3)

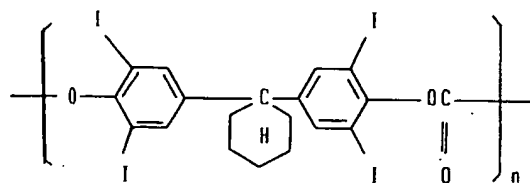


化合物(4)

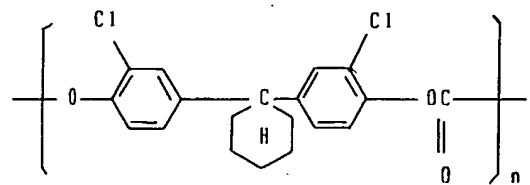


BEST AVAILABLE COPY

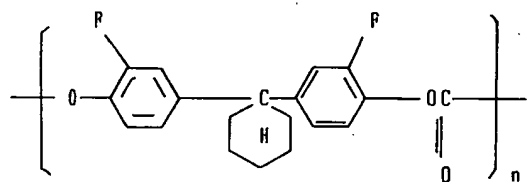
化合物 (5)



化合物 (6)

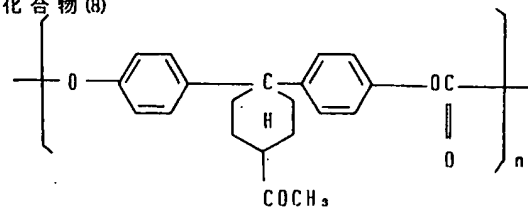


化合物 (7)

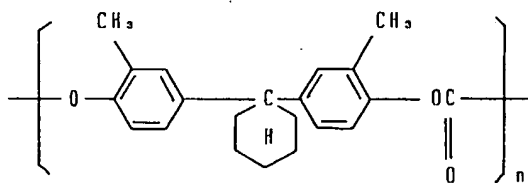


7

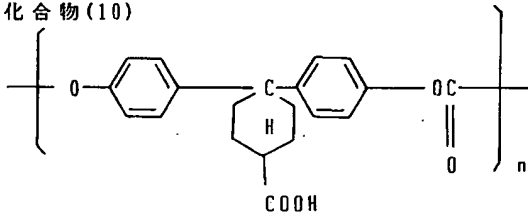
化合物 (8)



化合物 (9)

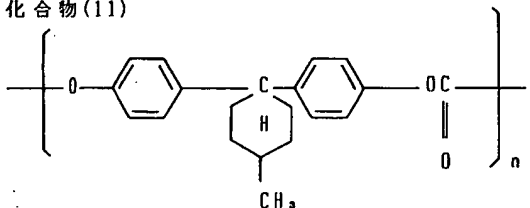


化合物 (10)

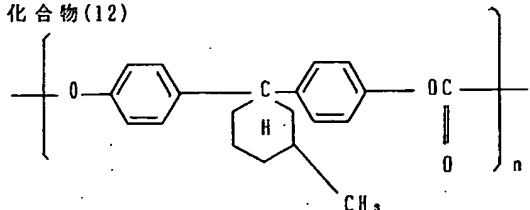


8

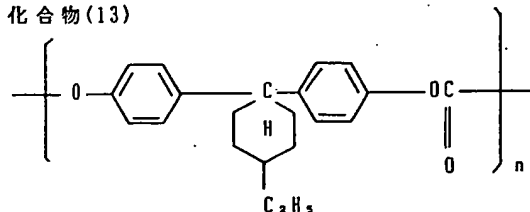
化合物 (11)



化合物 (12)

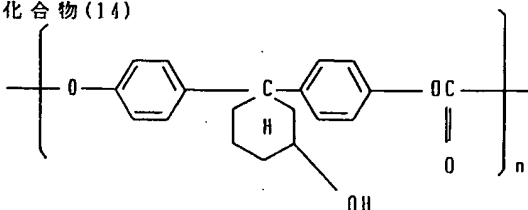


化合物 (13)



9

化合物 (14)



本発明に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、上記の例示化合物に限定されるものではない。

構造式 (I) で示される芳香族ポリカーボネート樹脂を電荷輸送層のバインダーポリマーとして用いた場合には、溶媒に対する電荷輸送層の耐結晶性が向上し、また上層塗布時の溶媒によるソルベントクラックが生じないことが判明した。さらに、この構造式 (I) で示される芳香族ポリカーボネート樹脂を電荷輸送層に用いた感光体は、通常のビスフェノール (A) のポリカーボネートを電荷輸送層に用いた感光体と比較して、全く同等

10

のすぐれた電気特性が得られることも示された。

本発明で用いられる電子写真用感光体は、感光層上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を有するものであり、電荷発生層上に電荷輸送層が積層されていても、あるいは電荷輸送層上に電荷発生層が積層されていても、いずれでもよい。また必要に応じて表面層に導電性又は絶縁性の保護層が形成されていてもよい。さらに、各層間の接着性を向上させるための接着層、あるいは電荷のブロッキングの役目を果たす中間層（ブロッキング層）等が形成されていてもよい。

この感光体に用いられる導電性基体材料としては、アルミニウム、真ちゅう、銅、ニッケル、鋼のような金属板、あるいは金属シート、さらにプラスチックシート上にアルミニウム、ニッケル、クロム、パラジウム、グラファイト等の導電性物質を蒸着、スパックリング、塗布等によりコーティングし、導電化処理を施したもの、あるいはガラス、プラスチック板、布、紙などを導電処理したもの等が使用できる。

電荷発生層における電荷発生材料としては、非晶質セレン、三方晶セレン、酸化亜鉛、酸化チタン、セレン-テルル合金、 As_2Se_3 、金属-無金属フタロシアニン、スクエアリウム顔料、アントラセン、ピレン、ペリレン、ピリリウム塩、シアニン、チアピリリウム塩、ポリビニルカルバゾール、等を用いることができる。

電荷發生圈におけるバインダーポリマーとしては、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩ビ酢ビ共重合体、ポリビニルアセタール、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリケトン、ポリアクリルアミド、ブチラール樹脂、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂など公知のものが用いられる。

なお、電荷発生層のバインダーポリマーとして、構造式(Ⅰ)に示される樹脂を用いてもよい。電荷発生層は、上記の電荷発生材料をバインダーポリマーとともに溶媒により粉碎もしくは溶解した

1 1

1 2

塗布液を塗布、乾燥することにより得られる。

電荷輸送層における電荷輸送物質としては電子輸送性物質と正孔輸送性物質があり、電子輸送性物質としては、クロルアニル、ブロモアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 9-トリニトロチオキサントン等の電子吸引性物質やこれら電子吸引性物質を高分子化したもの等がある。

正孔輸送性物質としては、ピレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン

- 10 - エチルフェノキサジン、P-ジェチルアル
 ミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒド
 ラゾン、P-ジェチルアミノベンズアルデヒド-
 N- α -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、P-
 ピロリジノベンズアルデヒド-N, N-ジフェ
 ニルヒドラゾン、1, 3, 3-トリメチルインド
 レニン- ω -アルデヒド-N, N-ジフェニルヒ
 ドラゾン、P-ジェチルベンズアルデヒド-3-
 メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラゾン等の
 ヒドラゾン類、2, 5-ビス(P-ジェチルアミ
 ノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、
 1-フェニル-3-(P-ジェチルアミノステリ
 ル)-5-(P-ジェチルアミノフェニル)ピラ
 ゾリン、1-[キノリル(2)]-3-(P-ジ
 エチルアミノステリル)-5-(P-ジェチルア
 ミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]
 -3-(P-ジェチルアミノステリル)-5-
 (P-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1
 -[6-メトキシピリジル(2)]-3-(P-
 ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジェチ

1 3

1 4

ルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(5)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[レピジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(α -メチル-P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(α -ベンジル-P-ジエチルアミノスチリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのピラゾリン類、2-(P-ジエチルアミノスチリル)- δ -ジエチルアミノベンゾオキサゾール、2-(P-ジエチルアミノフェニル)-4-(P-ジメチルアミノフェニル)-5-

15

ベンジジンおよびN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(クロロフェニル)-ベンジジン等のベンジジン系化合物、トリフェニルアミン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアタリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂等がある。

これらの電荷輸送材料を、構造式(I)に示す芳香族ポリカーボネート樹脂とともに溶解した塗布液を塗布、乾燥することにより、電荷輸送層を形成することができる。

電荷発生層、電荷輸送層の塗布液に用いることのできる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール、酢酸エチル、メチルセロソルブなどのエステル、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ジクロルメタンなどの

17

(2-クロルフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化合物、2-(P-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1, 1-ビス(4-N, N'-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-N, N'-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタン等のポリアリールアルカン類、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(メチルフェニル)ベンジジン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(エチルフェニル)ベンジジン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(プロピルフェニル)ベンジジン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(ブチルフェニル)-ベンジジン、N, N'-ビス(イソプロピルフェニル)-ベンジジン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(第2級ブチルフェニル)-ベンジジン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(第3級ブチルフェニル)-

16

ハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル、およびジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどがある。

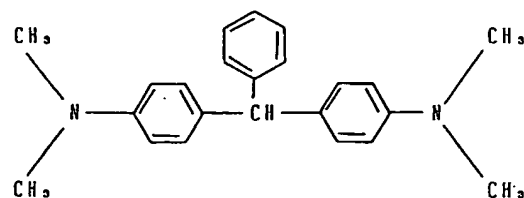
各層の塗布は、アブリケーター、スプレーコーター、バーコーター、デップコーター、ドクタブレード等を用いて行われる。

[実施例]

以下に本発明の実施例を示す。

実施例1

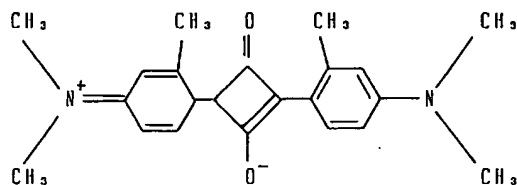
導電性透明支持体(100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム表面上に酸化インジウムの蒸着膜を設けたもの、表面抵抗10³ Ω)上に、下記構造式で示されるトリフェニルメタン2重量部と、



18

化合物(1)の芳香族ポリカーボネート(分子量85,000)4重量部とジクロロメタン60重量部に溶解した塗布液を、ワイヤーラウンドロッドを用いて塗布乾燥し、厚さ8 μ mの電荷輸送層を形成した。

この上に、下記構造式で示されるスクエアリウム顔料2重量部とポリエステル樹脂(東洋紡バイロン200)2重量部とを、



ジクロロメタン130重量部、1,1,2-トリクロロエタン130重量部との混合溶媒中に混合し、これをボールミルで粉砕、調液して得られる塗布液をワイヤーラウンドロッドを用いて塗布乾燥し、厚さ約1 μ mの電荷発生層を形成した。

この場合、電荷発生層塗布時に電荷輸送層が結

晶化することはなかった。この感光体をウエルディングしてベルト状感光体を作製し、2インチRのロールを用いたベルトモジュールでコピーをとりながらベルトを連続回転していった。30キロサイクルまで調べたが、感光体上の亀裂はルーペを用いて調べても認められなかった。またこの間画質も良好なものが得られた。

比較例1

実施例1において電荷輸送層中のバインダーポリマーとして、ビスフェノール(A)のポリカーボネート(マクロロン5705分子量10万)を用い電荷輸送層を形成した。この上に実施例1と同じ条件で電荷発生層を形成したところ、電荷輸送層中に結晶が発生していることが認められた。そこで実施例1における電荷発生層形成溶液のジクロロメタンの量を260重量部に変更して電荷発生層を塗布・乾燥した。

この場合には電荷輸送層の結晶化は認められなかった。しかし、この感光体を実施例1に示す方法でベルト状に加工し連続回転したところ、5Kc

19

の時点で感光体上に亀裂が生じ、コピー状に亀裂模様が発生した。

実施例2

N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン2重量部と、化合物(6)の芳香族ポリカーボネート(分子量8万)2重量部と、ジクロロメタン20重量部とを、ウェットギャップ7 μ mのオートマチックアプリーケーターを用いてアルミニウムシート上に塗布・乾燥し、25 μ mの電荷輸送層を形成した。

また同様の方法でバインダーとしてビスフェノール(A)のポリカーボネート(分子量10万)を用いて電荷輸送層を形成した。両者の試料をそれぞれ一部切り出してジクロロメタンを表面に霧吹きし溶剤処理を行った。

これらの塗膜をA ℓ シートから剝離後、おりまげ試験機(東洋精機:MJT耐揉疲試験機)を用いて荷重1kgWにて耐揉試験を行い、塗布膜が破壊するまでのおりまげ回数を求めた。その結果

20

を表1に示す。

表 1

| バインダー | 化合物(6)の芳香族ポリカーボネート | | ビスフェノール(A)のポリカーボネート | |
|-------------|--------------------|--------|---------------------|-------|
| 溶剤処理 | なし | あり | なし | あり |
| 破断までの折りまげ回数 | 15000回 | 14300回 | 6000回 | 2600回 |

化合物(6)の芳香族ポリカーボネートを用いた場合には、初期機械的強度もビスフェノール(A)のポリカーボネートを用いた場合よりも強く、溶剤処理による影響も少ないことが示された。またこれらの2つの材料系における電荷輸送層上に、実施例1に示す電荷発生層を塗布形成し、川口電機製SP-428で電気特性を調べたところほぼ同等の特性を示すことがわかった。

〔発明の効果〕

本発明の電子写真用感光体は、その作製時、電

21

22

荷輸送層に結晶化が起こったり、ソルベントクラックを発生したりすることがなく、長時間にわたって、すぐれた機械的強度および電子写真特性を維持する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.